第 28 卷　第 5 期　2016年 9 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28　No.5　Sep.　2016

H_2S/CO_2腐蚀环境中原油对缓蚀剂缓蚀性能的影响

赵景茂[1]　李玉龙[1]　谷　丰[2]　杨　阳[2]　于　勇[2]

1. 北京化工大学材料科学与工程学院　北京　100029;
2. 中国石油工程设计有限公司北京分公司　北京　100085

摘要：采用动态失重法和动电位极化技术研究了含H_2S/CO_2的盐水溶液中原油对3种不同类型缓蚀剂缓蚀性能的影响。结果表明：对水溶型缓蚀剂而言，当其在低浓度投加时，原油的存在可使缓蚀剂的缓蚀率显著降低，而在高浓度时，未产生影响。原油对各浓度的油溶水分散型缓蚀剂的缓蚀效果均有不同程度的减弱作用；原油使各浓度的油溶型缓蚀剂的缓蚀率均有明显的降低。通过缓蚀剂浓度测定发现，含有缓蚀剂的水溶液与原油混合之后，水溶型缓蚀剂大部分存于水相；油溶水分散型缓蚀剂大部分进入油相，少量留于水相；油溶型缓蚀剂几乎全部存于油相。

关键字：H_2S/CO_2腐蚀　缓蚀剂　原油

中图分类号：TG172　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1002-6495(2016)05-0423-06

Influence of Crude Oil on Inhibition Performance of Corrosion Inhibitors in H_2S/CO_2 Containing Brines

ZHAO Jingmao[1], LI Yulong[1], GU Feng[2], YANG Yang[2], YU Yong[2]

1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. China Petroleum Engineering Co. Ltd. Beijing Company, Beijing 100085, China

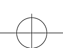
Abstract: The influence of crude oil on the inhibition performance of three corrosion inhibitors in H_2S/CO_2 containing brines was investigated by using dynamic mass loss method and potentiodynamic polarization technology. The crude oil could lower the inhibition efficiency of the water-soluble inhibitor significantly when its dosage was low, but have little impact when its concentration was high. The crude oil could also lower the inhibition efficiency of oil-soluble and water-dispersible inhibitor of different concentrations to some extent. The inhibition efficiency of oil-soluble inhibitor was declined in the presence of the crude oil significantly. By measuring the concentration of inhibitor in the water phase it follows that after the aqueous solution containing inhibitors was mixed with crude oil, most of the water-soluble inhibitor stayed in the aqueous solution; while most of the oil-soluble and water-dispersible inhibitor stayed in the aqueous solution and the rest went into the oil phase; and almost all of the oil-soluble inhibitor went into the oil phase.

Key words: H_2S/CO_2 corrosion, corrosion inhibitor, oil

定稿日期：2016-01-26
基金项目：国家自然科学基金项目 (51471021) 资助
作者简介：赵景茂，男，1965年生，博士，教授
通讯作者：赵景茂，E-mail：jingmaozhao@126.com，研究方向为腐蚀与防护
DOI：10.11903/1002.6495.2015.402

1 前言

在油气田的开发过程中，普遍存在H_2S，CO_2等伴生气，这些腐蚀性气体溶于高矿化度的盐水后对油田设备、管线造成严重的腐蚀破坏，影响油田的正常生产。



添加缓蚀剂是各油田最常用的防腐方法之一[1,2]。虽然加入缓蚀剂在很大程度上解决了油田的腐蚀问题，但是在实际使用中还存在很多的问题[3-5]。目前，室内研究缓蚀剂对腐蚀问题的抑制作用，通常只考虑在水相环境中来模拟现场的腐蚀环境，很少考虑原油对缓蚀剂缓蚀的影响时。然而在实际生产和运输中流体往往是油、水等多相混合介质，而原油是影响系统中缓蚀剂缓蚀作用的重要因素之一。

当含水率较高以及管道内液体流速很低时，油、水混合物中的水会游离出来，造成腐蚀，此时需要投加缓蚀剂来抑制腐蚀。根据溶解性，缓蚀剂可以分为水溶型、油溶型和油溶水分散型。在油水混合体系中如何选择不同类型的缓蚀剂，以及原油对水溶型、油溶型、油溶水分散型缓蚀剂缓蚀效果的影响少有报道。因此，本文利用动态失重、极化曲线、分光光度法等方法研究了原油对不同类型的缓蚀剂缓蚀作用的影响规律。

2 实验方法

选用3种商用缓蚀剂，1A (水溶型)、OS-1 (油溶型)、OSWD-1 (油溶水分散型)。为了研究原油对缓蚀剂缓蚀性能的影响，本实验采用市售93#汽油代替原油进行实验[3,4]。

实验材质选用20#钢，其化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.17~0.24，Mn 0.35~0.65，Si 0.17~0.37，S 0.040，P 0.040，Fe 余量。试样尺寸：50 mm×10 mm×3 mm。模拟某油田产出水，其化学组成 (mg/L) 为，NaCl 186440，Na_2SO_4 1480，$NaHCO_3$ 1160，$CaCl_2$ 26360，总矿化度：229920 mg/L。

利用模拟油田产出水将3种类型的缓蚀剂配置成不同浓度的溶液 (10、20、30、50 mg/L) 作为工作液，将工作液与汽油按照9∶1 (体积比) 的比例混合，使用搅拌器在室温下机械搅拌1 h；将搅拌后的溶液置于分液漏斗中，室温下静置12 h后分离出下面的水溶液，用于后续的腐蚀失重和电化学实验。

将20#钢试片用无水乙醇除水、丙酮除油、冷风吹干、用分析天平称重并将3个平行试片分别装在聚四氟乙烯夹具上，放入盛有试验溶液的高压釜内，将釜盖上紧，开启搅拌，使试片相对于溶液的线速度为1 m/s。通入高纯N_2除O_2 1 h。同时设置温度为80 ℃，打开电源开始加热；随后通入H_2S，使其分压为0.02 MPa H_2S，然后通CO_2，使其分压为0.154 MPa CO_2。72 h后，取出试片用酸洗液 (10% HCl+1%六亚甲基四胺) 浸泡3 min去除腐蚀产物，并用蒸馏水冲洗，再经无水乙醇、丙酮清洗，冷风吹干后称重。

采用经典的三电极体系，工作电极为20#钢，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为Pt电极。工作电极面积为1 cm^2，将工作电极用水砂纸逐级打磨至1000目，蒸馏水清洗、无水乙醇清洗、丙酮去油、冷风吹干后备用。测试前先向溶液中通入N_2 1 h，再利用混气装置通入H_2S、CO_2 (流量分别为10和80 mL/min) 30 min。将电极浸入到溶液中，待开路电位稳定后，进行极化曲线测量。测试温度均为80 ℃。极化曲线的电位扫描范围为±200 mV (相对于开路电位)，扫描速率为0.5 mV/s。采用弱极化区极化曲线法拟合。

在弱碱性水溶液中显色剂分子与缓蚀剂分子发生络合反应，使显色剂的吸光度减少，减弱的程度与缓蚀剂的浓度成正比，因此可以用来检测水溶液中缓蚀剂的浓度。具体方法是在25 mL比色管中，加入一定量的缓蚀剂溶液，然后依次加入2.5 mL pH值7.7的磷酸盐缓冲溶液和2 mL显色剂，用水稀释至刻线并摇匀，静置50 min。在分光光度计上，以蒸馏水做参比，测定溶液吸光度，并根据标准曲线，计算出缓蚀剂的浓度[6-8]。

3 结果与讨论

3.1 动态失重

表1是利用动态失重法测得的20#钢在不含汽油以及含有10%汽油的3种缓蚀剂溶液 (缓蚀剂浓度50 mg/L) 中的腐蚀速度与缓蚀剂的缓蚀率。从表1中可以看出空白溶液中20#钢的腐蚀速度较大；当添加50 mg/L不同类型缓蚀剂后，溶液中20#钢的腐蚀速率均有不同程度的降低，均对20#钢的腐蚀

表1 不同汽油含量下3种类缓蚀剂溶液中20#钢的腐蚀速率与缓蚀剂的缓蚀率

Table 1 Corrosion rates of 20# steel and inhibition efficiency of inhibitors in solution containing three kinds of inhibitors (50 mg/L) and different oil content

Inhibitor	Type	Oil content %	V mm·a^{-1}	η %
Blank	---	0	0.5000	---
	---	10	0.4940	---
1A	Water-soluble	0	0.0964	80.73
		10	0.1009	79.57
OS-1	Oil-soluble	0	0.0585	88.30
		10	0.5138	0.00
OSWD-1	Oil-soluble & water-dispersible	0	0.1671	66.60
		10	0.3036	38.54

产生了抑制作用。图1是不同汽油含量下的3种缓蚀剂 (50 mg/L) 溶液中20#钢腐蚀速度的变化。从图1和表1可知，在缓蚀剂浓度均为50 mg/L时，油相的存在对油溶型缓蚀剂的影响较大，含有缓蚀剂的水溶液与汽油混合后缓蚀率大大降低；油相对水溶型缓蚀剂的缓蚀效果的影响较小，缓蚀率未出现

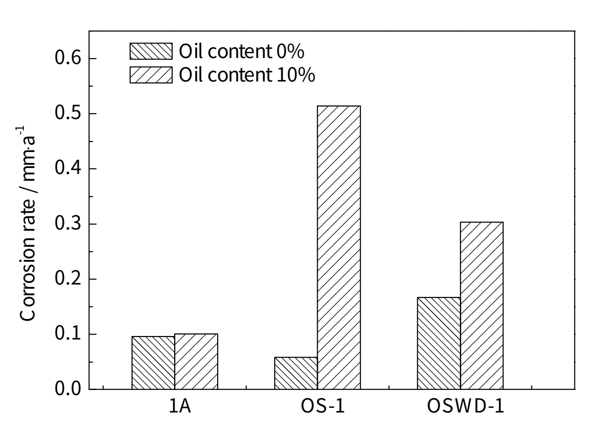


图1 20#钢在不同含量汽油下3种不同种类缓蚀剂溶液中的腐蚀速率变化

Fig.1 Corrosion rates of 20# steel in solution containing three types of inhibitors (50 mg/L) and different oil content

较大的差异；油相对于油溶水分散型缓蚀剂的影响，则基本介于两者之间，但是其缓蚀率也会出现明显的降低。

3.2 极化曲线测试

图2为20#钢在汽油不同含量下各个浓度的水溶型缓蚀剂1A (10，20，30和50 mg/L) 溶液中的极化曲线。从图中可以看出，添加1A缓蚀剂后20#钢的腐蚀电位正移，说明1A缓蚀剂主要抑制了电极的阳极过程。对极化曲线拟合后得到的阴极Tafel斜率 (β_c)、阳极Tafel斜率 (β_a)、腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (I_{corr}) 以及缓蚀率 (η) 列于表2，从图2和表2的结果中可知，随着1A缓蚀剂浓度的不断增大，缓蚀率不断增大。当其浓度为30、50 mg/L时，油的存在对1A的缓蚀作用并未产生明显的影响，缓蚀剂仍然具有良好的缓蚀效果；当浓度在20 mg/L以下时，油的存在对腐蚀电流密度产生了明显的增大作用，1A的缓蚀效果大大降低。

图3是汽油不同含量下各个浓度的油溶型缓蚀剂OS-1(10，30和50 mg/L) 溶液中20#钢的极化曲线。从图中可知，添加OS-1缓蚀剂前后20#钢的腐蚀电位几乎没有发生变化，但当缓蚀剂浓度超过

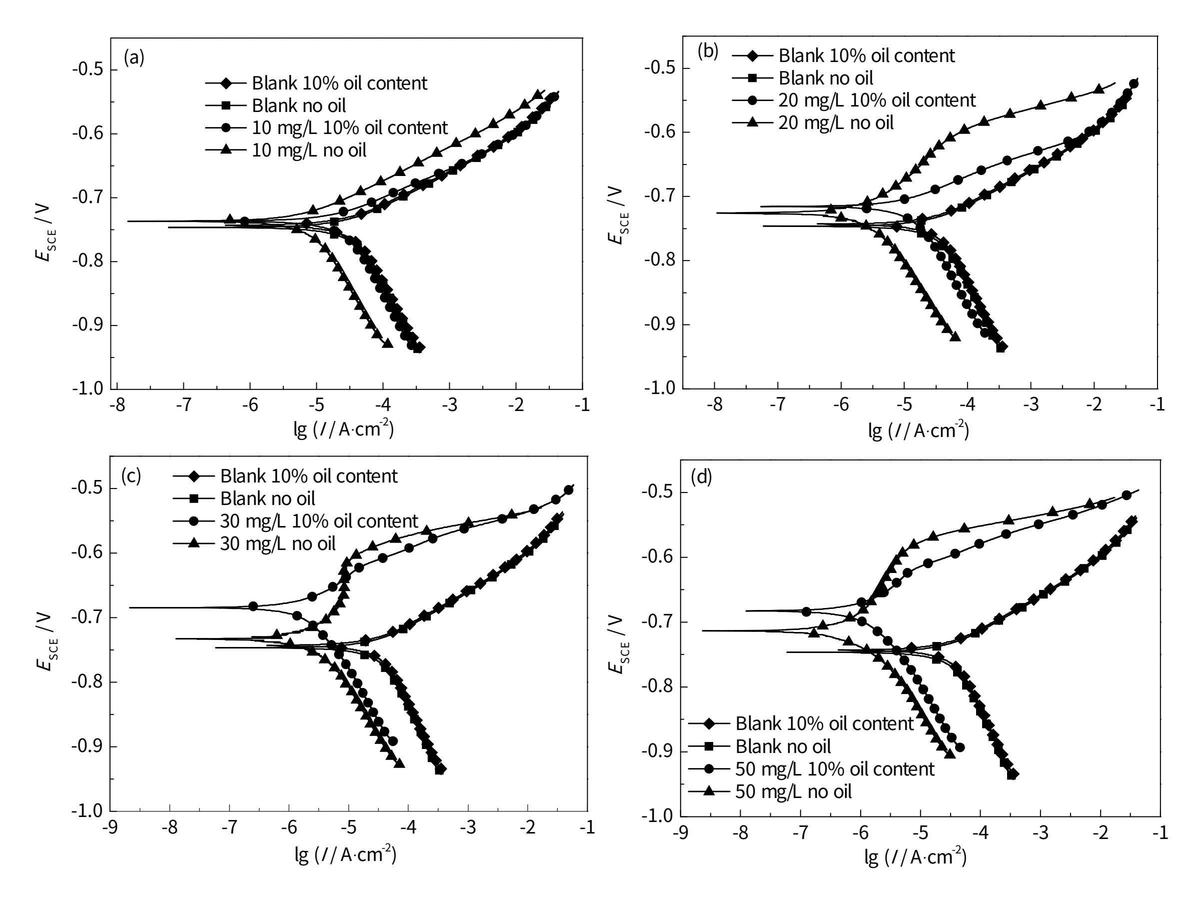


图2 不同汽油含量下水溶型缓蚀剂1A溶液中20#钢的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of 20# steel in solution containing 10 mg/L (a), 20 mg/L (b), 30 mg/L (c) and 50 mg/L (d) water-soluble inhibitor 1A and different oil content

30 mg/L时电极的阴极和阳极过程都受到了强烈的抑制作用，说明OS-1缓蚀剂是一种混合型缓蚀剂。对极化曲线拟合后得到的阴极Tafel斜率 (β_c)、阳极Tafel斜率 (β_a)、腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (I_{corr}) 以及缓蚀率 (η) 列于表3，从图3和表3的结果可见，在不含汽油时随着OS-1缓蚀剂浓度的不断增大，缓蚀率不断增大。加入汽油后，各个浓度的OS-1溶液中20#钢的腐蚀电流密度都显著增加，油相使其缓

表2 不同汽油含量下水溶型缓蚀剂1A溶液中20#钢的极化曲线拟合结果

Table 2 Electrochemical parameters of polarization curves of 20# steel in solution containing water-soluble inhibitor 1A (10, 20, 30, 50 mg/L) and different oil content

Inhibitor concentration mg·L^{-1}	Volume fraction of oil / %	β_a mV	β_c mV	E_{corr} mV	I_{corr} μA·cm^{-2}	η %
Blank	0	59.27	171.18	−746	38.00	---
	10	56.49	199.60	−743	37.30	---
10	0	56.30	179.61	−736	8.30	78.16
	10	58.00	182.76	−736	29.60	20.64
20	0	76.22	104.24	−726	2.37	93.76
	10	56.38	200.93	−716	14.60	60.86
30	0	103.96	76.37	−713	2.21	94.18
	10	64.47	138.83	−685	2.35	93.70
50	0	112.34	72.40	−713	0.67	98.24
	10	73.99	108.72	−682	0.84	97.75

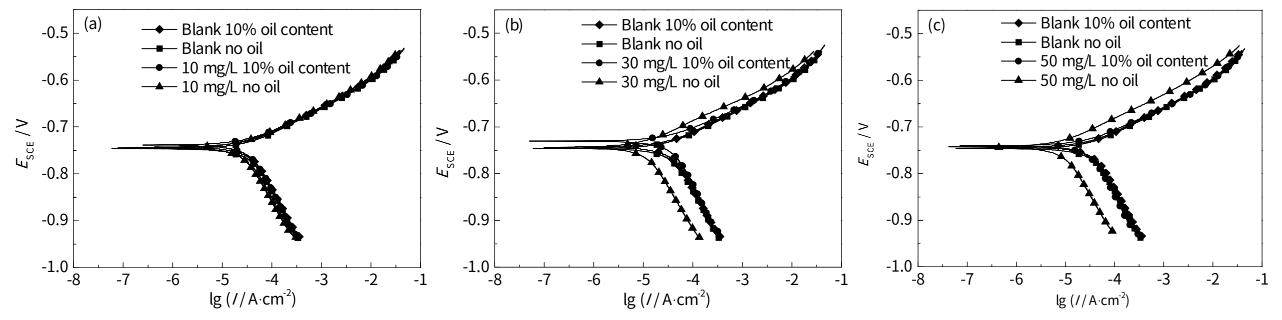


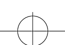
图3 汽油不同含量下油溶型缓蚀剂OS-1溶液中20#钢的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of 20# steel in solution containing 10 mg/L (a), 30 mg/L (b), 50 mg/L (c) oil-soluble inhibitor OS-1 and different oil content

表3 不同汽油含量下油溶型缓蚀剂OS-1溶液中20#钢的极化曲线拟合结果

Table 3 Electrochemical parameters of polarization curves of 20# steel in solution containing oil-soluble inhibitor OS-1(10, 30, 50 mg/L) and different oil content

Inhibitor concentration mg·L^{-1}	Volume fraction of oil / %	β_a mV	β_c mV	E_{corr} mV	I_{corr} μA·cm^{-2}	η %
Blank	0	59.27	171.18	−746	38.00	---
	10	56.49	199.60	−743	37.30	---
10	0	58.52	177.80	−744	28.10	26.05
	10	54.13	235.90	−739	37.10	0.53
30	0	58.10	181.81	−744	11.80	68.95
	10	52.37	276.37	−734	34.00	8.85
50	0	58.49	178.05	−743	9.50	75.00
	10	53.84	241.61	−742	32.10	13.94



蚀效果明显减弱。

图4为汽油不同含量下各个浓度的油溶水分散型缓蚀剂OSWD-1(10，30和50 mg/L) 溶液中20#钢的极化曲线。从图中可以看出，添加OSWD-1缓蚀剂后20#钢的腐蚀电位正移，说明OSWD-1缓蚀剂主要抑制了阳极过程。对极化曲线拟合后得到的阴极Tafel斜率 (β_c)、阳极Tafel斜率 (β_a)、腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (I_{corr}) 以及缓蚀率 (η) 列于表4，从图4和表4的结果中可知，随着OSWD-1缓蚀剂浓度的不断增大，缓蚀率不断增大。油的存在减弱了每个浓度OSWD-1的缓蚀效果。对比各浓度的缓蚀剂在两种汽油含量下的缓蚀率差值可以发现，随着油溶水分散型缓蚀剂浓度的增加，差值逐渐减小，说明原油对OSWD-1缓蚀效果的影响逐渐变小。

3.3 缓蚀剂在水相中剩余浓度的测试

分别将1A、OS-1，OSWD-1制备成浓度为100 mg/L的工作液，取一定量的工作液在100 mL容量瓶中，依次稀释成浓度分别为0，10，20，30，40和50 mg/L的溶液，测定各个溶液的吸光度，制作标准曲线。分别配置浓度为50 mg/L的缓蚀剂溶液，然后将其与汽油按照体积比1∶9混合并取出水相部分，利用标准曲线求出各个缓蚀剂在水相中的剩余浓度，其结果列于表5。从表中结果可知，水溶型缓蚀剂1A的水溶液与汽油混合以后，有部分缓蚀剂进

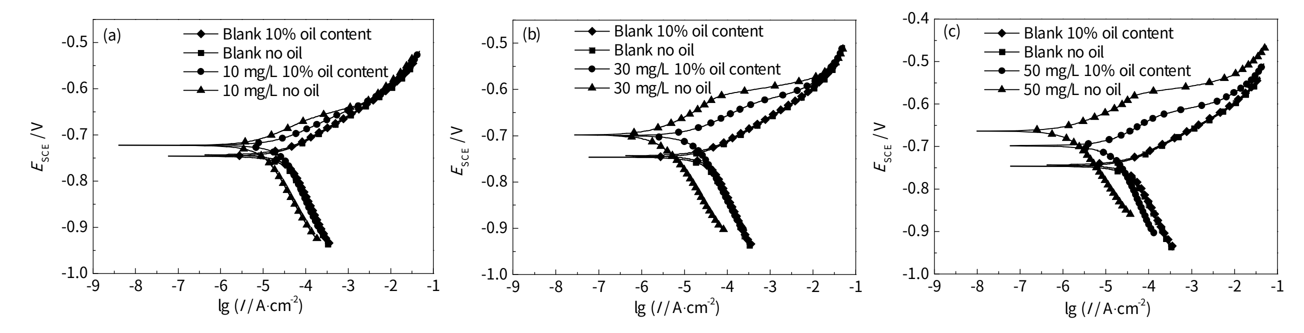


图4 不同汽油含量下油溶水分散型缓蚀剂OSWD-1溶液中20#钢的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of 20# steel in solution containing 10 mg/L (a), 30 mg/L (b), 50 mg/L (c) oil-soluble and water-dispersible inhibitor OSWD-1 and different oil content

表4 不同汽油含量下油溶水分散型缓蚀剂OSWD-1溶液中20#钢的极化曲线拟合结果

Table 4 Electrochemical parameters of polarization curves of 20# steel in solution containing oil-soluble and water-dispersible inhibitor OSWD-1 (10, 30, 50 mg/L) and different oil content

Inhibitor concentration /mg·L^{-1}	Volume fraction of oil / %	β_a / mV	β_c / mV	E_{corr} / mV	I_{corr} / μA·cm^{-2}	η / %
Blank	0	59.27	171.18	-746	38.00	---
	10	56.49	199.60	-743	37.30	---
10	0	56.87	194.90	-723	9.70	74.47
	10	53.62	246.10	-722	28.9	22.52
30	0	64.80	137.36	-701	2.68	92.94
	10	52.37	276.37	-700	18.2	51.21
50	0	56.23	202.90	-666	1.68	95.58
	10	61.11	157.49	-698	12.7	65.95

表5 3种不同类型缓蚀剂在水相中的剩余浓度

Table 5 Residual concentration of three types of inhibitors in aqueous solution *r*: Residual concentration/concentration×100%

Inhibitor	Type	Inhibitor concentration mg·L^{-1}	Volume fraction of oil / %	Residual concentration mg·L^{-1}	r %
1A	Water-soluble	50	10	30	60
OS-1	Oil-soluble	50	10	0	0
OSWD-1	Oil-soluble & water-disperse	50	10	10	20

入油相，但在水相中依然存在大量缓蚀剂；油溶型缓蚀剂OS-1的水溶液与汽油混合之后，水相中只有很微量的缓蚀剂，几乎全部的缓蚀剂分子进入油相；油溶水分散型缓蚀剂OSWD-1的水溶液与油相混合之后，大部分的缓蚀剂进入到油相之中，还有少量缓蚀剂残存于水相当中。

4 结论

(1) 在缓蚀剂浓度为50 mg/L时，原油对油溶型缓蚀剂的影响较大，使其几乎失去了缓蚀作用；对油溶水分散型缓蚀剂的影响次之，但也使其缓蚀率会明显的降低；对水溶型缓蚀剂的缓蚀效果的影响较小，其缓蚀率未出现较大的差异。

(2) 原油使低浓度 (20 mg/L 以下) 的水溶型缓蚀剂的缓蚀率显著降低，对于高浓度 (30 mg/L 以上) 的水溶型缓蚀剂未产生影响；

(3) 原油对各浓度的油溶水分散型缓蚀剂的缓蚀效果均有减弱作用，随着油溶水分散型缓蚀剂浓度的增加，原油的影响也逐渐变小；原油使各浓度的油溶型缓蚀剂的缓蚀率均有明显的降低。

(4) 含有缓蚀剂的水溶液与汽油混合之后，水溶型缓蚀剂少部分进入油相，但大部分存在于水相之中；油溶水分散型缓蚀剂大部分进入到了油相之中，还有少量残存于水相当中；油溶型缓蚀剂几乎全部存在于油相之中。

参考文献

[1] 白真权, 李鹤林, 刘道新等. 模拟油田H_2S/CO_2环境中N80钢的腐蚀及影响因素研究 [J]. 材料保护, 2003, 36(4): 32

[2] 李挺, 赵景茂, 左禹等. H_2S/CO_2环境中L360钢点蚀行为的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(1): 15

[3] 刘烈炜, 赵小蓉, 胡倩. 油水两相共存下咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效率 [J]. 油气田地面工程, 2001, 20(1): 25

[4] 张光华, 王腾飞, 董惟昕. 硫脲基烷基咪唑啉季铵盐缓蚀剂在油水两相中的传质性能 [J]. 化工进展, 2010, 29(12): 2254

[5] 孙冲, 孙建波, 王勇. 超临界CO_2/油/水系统中油气管材钢的腐蚀机制 [J]. 金属学报, 2014, 50(7): 811

[6] 刘元清, 贾丽, 李志远等. 油田污水中咪唑啉缓蚀剂浓度检测技术研究 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2002, 19(4): 57

[7] 焦其正, 付朝阳, 王丽荣等. 油气田用咪唑啉类缓蚀剂浓度的检测方法 [J]. 天然气工业, 2006, 26(6): 131

[8] 于剑祥, 王林海, 魏强. 显色反应法的改进—海上油田高硬污水缓蚀剂浓度检测 [J]. 中国海上油气, 2009, 21(4): 264

